

明 細 書

ノルボルネン系開環重合体水素化物およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、シンジオタクティック構造を有するノルボルネン系開環重合体水素化物及びその製造方法に関する。

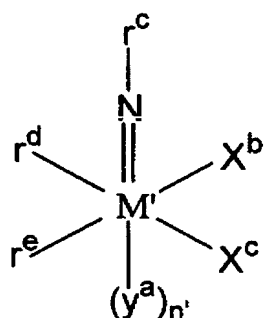
背景技術

- [0002] ノルボルネン系開環重合体水素化物が、透明性、耐熱性、低複屈折、成形加工性等に優れることは従来から知られており、光ディスクや光学レンズ用の材料として好適であることが提案されている。また、これらは低誘電性や耐薬品性等のその他の優れた特性も有するため、用途分野は光学用途以外にも広がりつつある。ここで用いられるノルボルネン系開環重合体及びその水素化物の構造は、通常アタクティックで非晶質の重合体であるが、光学用途以外の種々の用途に使用する場合には、機械強度、耐溶剤性、耐熱性等の一層の向上が望まれるため、その方策としてノルボルネン系単量体の立体規則性重合が提案されている。
- [0003] 例えば、Organometalics, 1998年, 第17巻, p. 4183-4195には、タンタル錯体を重合触媒として用いて重合したノルボルネン開環重合体水素化物のタクティシティーについての記載がある。さらに、高分子学会予稿集, 2002年, 第8巻, p. 1629-1630には、ビフェノキシ基が2つ配位した、タングステン又はモリブデンの錯体を重合触媒として用いて重合したジシクロペンタジエン開環重合体水素化物のタクティシティーについての記載がある。しかしながら、これらの文献に記載された重合体はいずれもメソ・ダイアッドの割合が50%以上、すなわち、アイソタクチックな重合体であった。
- [0004] また、特開平5-345817号公報には、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン三量体等の非共役多環式シクロオレフィン単量体の重合のためのタングステン化合物と活性剤とからなる重合触媒組成物において、タングステン化合物が、式： $W(Nr^a)_x(Or^b)_{4-x} \cdot L^y$ (式中、xは0-4の整数を表し、yは0又は1であり、 r^a , r^b はアルキル、フェニル、フェニル置換フェニル及びフェニルアルキル基等を表し、 X^a はCl又はBrで

あり、L'はドナー配位子である。)で示されるタングステン-イミド化合物であることを特徴とする触媒組成物が開示されている。しかし、この文献に開示されている重合方法は塊状重合法であり、得られる重合体が分子間架橋しているため、さらに水素化することはできず、また、得られる重合体の立体規則性はないと考えられる。

さらに、特開平11-80325号公報には、環状オレフィンを、下記式

[0005] [化1]



[0006] (式中、 r^c はアルキル又はアリールを表し、 r^d 、 r^e は互いに独立して、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミド又はアリールアミドを表し、 X^b 、 X^c は互いに独立して、ハロゲン、アルキル、アリール又はアルキルシリルを表し、 y^a はホスフィン類、エーテル類又はアミン類である。Nは窒素であり、 M' は周期律表第6族から選ばれる遷移金属であり、 n' は0-2の整数である。)で表される有機遷移金属錯体と有機金属化合物とからなる重合触媒の存在下で、環状オレフィンを開環メタセシス重合する技術が開示されている。しかしながら、この文献に記載されている重合触媒の存在下に、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を開環重合しても、シンジオタクティック構造を有する開環重合体及び結晶性の開環重合体水素化物を得ることは困難であった。

発明の開示

[0007] 本発明は、上述した従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、シンジオタクティック構造を有する3環以上のノルボルネン系開環重合体の水素化物、およびその製造方法を提供することを課題とする。

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、特定の構造的特徴を有する周期律表第6族遷移金属化合物を重合触媒として用い、多環式ノルボ

ルネン系単量体としてジシクロペンタジエンなどの3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を重合し、得られる重合体を水素化すると、得られる開環重合体水素化物がシンジオタクティック構造を有することを見出した。また、該開環重合体水素化物が高い耐熱性を有することを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

[0009] かくして本発明の第1によれば、下記(1)～(6)に示す開環重合体水素化物が提供される。

(1) 重合体全繰り返し単位中に3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を含有し、重量平均分子量が500～1,000,000であり、ラセモ・ダイアッドの割合が51%以上である開環重合体水素化物。

[0010] (2) ラセモ・ダイアッドの割合が70%以上である(1)の開環重合体水素化物。

(3) 3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の含有量が50モル%以上である(1)の開環重合体水素化物。

(4) 3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位が、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位である(1)の開環重合体水素化物。

(5) 結晶性の重合体である(1)の開環重合体水素化物。

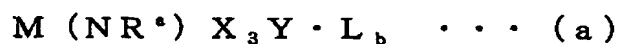
(6) 融点が150℃以上の重合体である(5)の開環重合体水素化物。

[0011] 本発明の第2によれば、下記(7)及び(8)に示す本発明の開環重合体水素化物の製造方法が提供される。

(7) ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基又はヒドロキシル基を有するアルコキシル基が結合した周期律表第6族遷移金属化合物を重合触媒として用いて、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を溶液重合して開環重合体を得る工程、および該開環重合体中の主鎖二重結合を水素化する工程を含む請求項1記載の開環重合体水素化物の製造方法。

[0012] (8) ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基又はヒドロキシル基を有するアルコキシル基が結合した周期律表第6族遷移金属化合物が、式(a)

[0013] [化2]

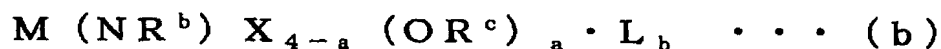


[0014] [式中、Mは周期律表第6族遷移金属原子であり、R^aは、3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基または $-CH_2R^d$ で表される基(R^dは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)であり、Xはハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はアルキルシリル基であり、Yはヒドロキシル基を有するアリールオキシ基又はヒドロキシル基を有するアルコキシル基であり、Lは電子供与性の中性配位子であり、bは0〜2の整数である。]で示される周期律表第6族遷移金属化合物である(7)の製造方法。

[0015] 本発明の第3によれば、下記(9)に示す本発明の開環重合体水素化物の製造方法が提供される。

(9)式(b)

[0016] [化3]



[式中、R^bは、3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基、又は $-CH_2R^d$ で表される基(R^dは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)であり、Xは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はアルキルシリル基であり、R^cは、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基であり、Lは電子供与性の中性配位子であり、aは0又は1であり、bは0〜2の整数である。]で示される周期律表第6族遷移金属化合物を重合触媒として用いて、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を溶液重合して開環重合体を得る工程、および該開環重合体中の主鎖二重結合を水素化する工程を含む(1)の開環重合体水素化物の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

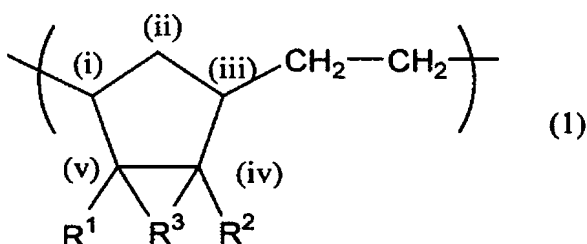
[0017] 以下、本発明の開環重合体水素化物及びその製造方法について詳細に説明する。

[ノルボルネン系開環重合体水素化物]

本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物は、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を含有するものである。

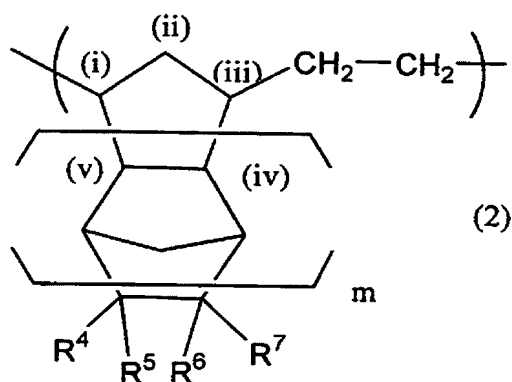
[0018] 本発明において、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位とは、分子内にノルボルネン環と、該ノルボルネン環と縮合している1つ以上の環とを有するノルボルネン系単量体を開環重合し、次いで、得られた開環重合体中の主鎖二重結合を水素化して得られる繰り返し単位である。その具体例としては、下記式(1)又は(2)で表されるものが挙げられる。

[0019] [化4]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子;ハロゲン原子;置換基を有していてもよい炭素数1〜20の炭化水素基;又はケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基;を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。R³は置換基を有していてもよい炭素数1〜20の二価の炭化水素基である。)

[0020] [化5]



[0021] (式中、R⁴〜R⁷はそれぞれ独立に水素原子;ハロゲン原子;置換基を有していてもよい炭素数1〜20の炭化水素基;又はケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む

置換基;を表し、 R^4 と R^6 は互いに結合して環を形成していてもよい。 m は1又は2である。))

[0022] 本発明の開環重合体水素化物に含まれる、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する割合は、通常10モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、最も好ましくは90モル%以上である。3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の割合がこの範囲であると、耐熱性に優れる開環重合体水素化物を得ることができる。

[0023] 本発明の開環重合体水素化物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン換算で500〜1,000,000、好ましくは1,000〜600,000、より好ましくは5,000〜400,000である。 M_w が低すぎると機械強度が低下する場合があります、 M_w が高すぎると成形が困難となる。

[0024] 本発明の開環重合体水素化物は、前記式(1)又は(2)において、(i)および(iii)で表される炭素が不斉炭素であるため、立体規則性(タクティシティ)が存在する。

[0025] 本発明の開環重合体水素化物は、ラセモ・ダイアッドの割合が51%以上であるシンジオタクティックな重合体であり、好ましくはラセモ・ダイアッドの割合が60%以上、より好ましくは70%以上のものである。

[0026] メソ・ダイアッドとラセモ・ダイアッドの割合は、 ^{13}C -NMRスペクトル分析で測定し、定量することができる。

具体的には、本発明の開環重合体水素化物の前記式(1)又は(2)における(i)〜(v)で表されるいずれか少なくとも1つの炭素原子のスペクトルを測定することで定量できる。

[0027] 定量の方法は、重合体によっても異なるが、例えばジシクロペンタジエンの開環重合体水素化物の場合、オルトジクロロベンゼン- d_4 を溶媒として、150°Cで ^{13}C -NMR測定を行い、メソ・ダイアッド由来の43.35ppmのシグナルと、ラセモ・ダイアッド由来の43.43ppmのシグナルの強度比からラセモ・ダイアッドの割合を決定できる。

[0028] 本発明の開環重合体水素化物は、通常結晶性であり、融点(T_m)を有する。融点は、示差走査熱量計にて測定したとき、重合体の結晶成分の溶融による吸熱ピークにより観測することができる。本発明の開環重合体水素化物は、通常150°C以上、好

ましくは200℃～400℃の融点を有している。

[0029] [開環重合体水素化物の製造方法]

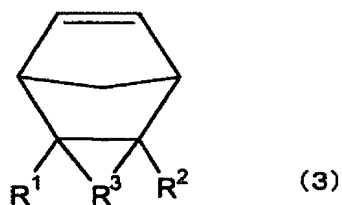
本発明の開環重合体水素化物の製造方法は、上記本発明の開環重合体水素化物を製造する方法の一つの例であって、(a)ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基又はヒドロキシル基を有するアルコキシル基が結合した周期律表第6族遷移金属化合物を含有する重合触媒(以下、「重合触媒(I)」ということがある)、又は(b)前記式(b)で示される周期律表第6族遷移金属化合物を含有する重合触媒(以下、「重合触媒(II)」ということがある)を含有する重合触媒を用いて、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を重合し、次いで、得られた開環重合体中の主鎖二重結合を水素化することを特徴とする。

[0030] [単量体]

本発明においては、単量体として、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体(以下、「多環式ノルボルネン系単量体(α)」ということがある)の一種、多環式ノルボルネン系単量体(α)の二種以上からなる組み合わせ、または多環式ノルボルネン系単量体(α)とこれと共重合可能な他の単量体の組み合わせを用いることができる。

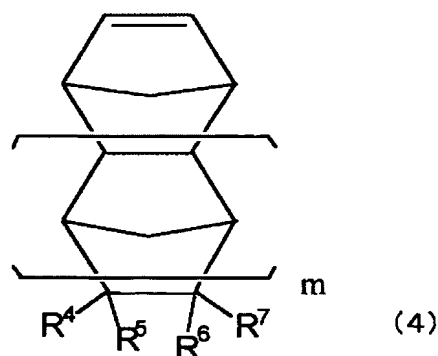
[0031] 3環以上の多環式ノルボルネン系単量体とは、分子内にノルボルネン環と、該ノルボルネン環と縮合している1つ以上の環とを有するノルボルネン系単量体である。その具体例としては、下記に示す式(3)又は式(4)で示される単量体が挙げられる。

[0032] [化6]



(式中、R¹～R³は式(1)と同様である。)

[0033] [化7]



(式中、 R^4 — R^7 および m は式(2)と同様である。)

[0034] 式(3)で示される単量体としては、具体的には、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エンなどを挙げることができる。また、テトラシクロ[9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}]テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ[10. 2. 1. 0^{2,11}. 0^{4,9}]ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、などの芳香環を有するノルボルネン誘導体も挙げることができる。

[0035] 式(4)で示される単量体としては、 m が1であるテトラシクロドデセン類、 m が2であるヘキサシクロヘプタデセン類が挙げられる。

テトラシクロドデセン類の具体例としては、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロドデセン、8-シクロペンチルテトラシクロドデセンなどの無置換又はアルキル基を有するテトラシクロドデセン類；8-メチリデンテトラシクロドデセン、8-エチリデンテトラシクロドデセン、8-ビニルテトラシクロドデセン、8-プロペニルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキセニルテトラシクロドデセン、8-シクロペンテニルテトラシクロドデセンなどの環外に二重結合を有するテトラシクロドデセン類；8-フェニルテトラシクロドデセンなどの芳香環を有するテトラシクロドデセン類；8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロドデセン、8-カルボキシテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸、テトラ

シクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類; 8-シアノテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類; 8-クロロテトラシクロドデセンなどのハロゲン原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類; 8-トリメトキシシリルテトラシクロドデセンなどのケイ素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類などが挙げられる。

[0036] ヘキサシクロヘプタデセン類の具体例としては、ヘキサシクロヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンチルヘキサシクロヘプタデセンなどの無置換又はアルキル基を有するヘキサシクロヘプタデセン類; 12-メチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-エチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-ビニルヘキサシクロヘプタデセン、12-プロペニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキセニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンテニルヘキサシクロヘプタデセンなどの環外に二重結合を有するヘキサシクロヘプタデセン類; 12-フェニルヘキサシクロヘプタデセンなどの芳香環を有するヘキサシクロヘプタデセン類; 12-メトキシカルボニルヘキサシクロヘプタデセン、12-メチル-12-メトキシカルボニルヘキサシクロヘプタデセン、12-ヒドロキシメチルヘキサシクロヘプタデセン、12-カルボキシヘキサシクロヘプタデセン、ヘキサシクロヘプタデセン12, 13-ジカルボン酸、ヘキサシクロヘプタデセン12, 13-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類; 12-シアノヘキサシクロヘプタデセン、ヘキサシクロヘプタデセン12, 13-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類; 12-クロロヘキサシクロヘプタデセンなどのハロゲン原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類; 12-トリメトキシシリルヘキサシクロヘプタデセンなどのケイ素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類などが挙げられる。

[0037] 本発明の製造方法においては、重合反応時の立体規則性は、単量体の開環反応に係る部分の立体構造に依存するので、上記いずれの単量体を用いてもラセモ・ダイアッドの割合が51%以上の開環重合体水素化物を得ることができる。

- [0038] なかでも、結晶性が高い開環重合体水素化物が得られるという点で、式(3)で示される単量体又は式(4)において m が1であるテトラシクロドデセン類が好ましく、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン、テトラシクロ[9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}]テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン、テトラシクロ[10. 2. 1. 0^{2,11}. 0^{4,9}]ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセンがより好ましく、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。
- [0039] 本発明の製造方法においては、前記多環式ノルボルネン系単量体(α)の使用量は、全単量体中、通常10モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。
- [0040] また、前記多環式ノルボルネン系単量体(α)には、エンド体とエキソ体の異性体が含まれる。本発明に使用する単量体は、これら異性体の混合物であっても構わないが、結晶性をより高めるためには、異性体混合物中において、いずれかの異性体成分の組成比が高いほうが好ましい。具体的には、いずれかの異性体が70%以上、特に80%以上あるものが好ましい。いずれかの異性体成分の組成比を高くすることにより、得られる重合体が高度に結晶化するので、耐熱性をより高めることができる。
- [0041] 前記多環式ノルボルネン系単量体(α)と共重合可能な単量体としては、環状オレフィン類(β)が挙げられる。環状オレフィン類(β)としては、分子内にノルボルネン環と縮合する環を有しないノルボルネン系単量体、単環の環状オレフィンなどが挙げられる。
- [0042] 分子内にノルボルネン環と縮合する環を有しないノルボルネン系単量体の具体例としては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-ヘキシルノルボルネン、5-デシルノルボルネン、5-シクロヘキシルノルボルネン、5-シクロペンチルノルボルネンなどの無置換又はアルキル基を有するノルボルネン類; 5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-プロペニルノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、5-シクロペンテニルノルボルネンなどのアルケニル基を有するノルボルネン類; 5-フェニルノルボルネンなどの芳香環を有するノルボルネン類; 5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-エトキ

シカルボニルノルボルネン、ノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、ノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、5-ヒドロキシメチルノルボルネン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5, 5-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5-ヒドロキシ-イソプロピルノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシノルボルネン、などの酸素原子を含む極性基を有するノルボルネン類; 5-シアノノルボルネンなどの窒素原子を含む極性基を有するノルボルネン類; などが挙げられる。

[0043] 単環の環状オレフィン類は、炭素数4-20の環状オレフィン又はジオレフィンとこれらの置換体であり、好ましくは炭素数4-10の環状オレフィン又はジオレフィンとこれらの誘導体である。

[0044] 単環の環状オレフィン類又はジオレフィン類の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体; シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエンなどの環状ジオレフィン系単量体; を挙げることができる。

[0045] [重合触媒]

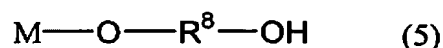
本発明では、重合触媒として、前記重合触媒(I)又は重合触媒(II)を用いる。

重合触媒(I)は、ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基又はヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期律表第6族遷移金属化合物(以下、「第6族遷移金属化合物(i)」ということがある)を含有するものである。

[0046] 前記第6族遷移金属化合物(i)の周期律表第6族遷移金属としては、クロム、モリブデン、タングステンなどが挙げられ、モリブデンおよびタングステンが好ましく、タングステンが特に好ましい。

第6族遷移金属化合物(i)は、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物である。

[0047] [化8]

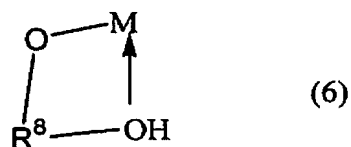


[0048] (式中、Mは第6族遷移金属を表し、 R^8 は置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

[0049] R^8 としては、具体的には、炭素数1〜20の二価の脂肪族炭化水素基、炭素数3〜20の二価の脂環族炭化水素基、炭素数6〜50の二価の芳香族炭化水素基、又はこれらが互いに結合した炭化水素基などが挙げられる。

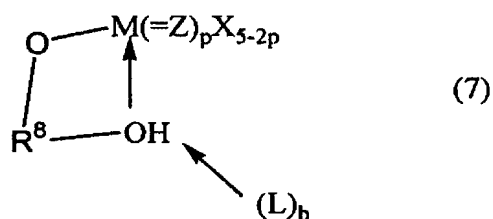
[0050] 前記第6族遷移金属化合物(i)としては、上記ヒドロキシル基が第6族遷移金属化合物に中性配位子として配位した一般式(6)で表される化合物が好ましく、一般式(7)で表される化合物がより好ましい。

[0051] [化9]



[0052] (式中、Mおよび R^8 は前記と同じ意味を表す。)

[0053] [化10]



[0054] 式(7)中、Mおよび R^8 は前記と同じ意味を表す。

Zは酸素原子又は NR^9 で表される基を表し、 NR^9 が好ましい。 R^9 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 R^9 としては、炭素数1〜20の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6〜24のアリール基などが挙げられる。

[0055] Xは、ハロゲン原子、炭化水素基、アルキルシリル基、アルコキシル基又はアリール

オキシ基を表す。Xが複数個あるとき、Xは互いに同一であっても相異なっているいてもよく、また、互いに結合しているてもよい。

- [0056] 前記Xのハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ベンジル基、ネオフィル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。アリアルオキシ基としては、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基などが挙げられる。また、複数のXが互いに結合した例として、ビフェノキシ基、フェニルジオキシ基などが挙げられる。

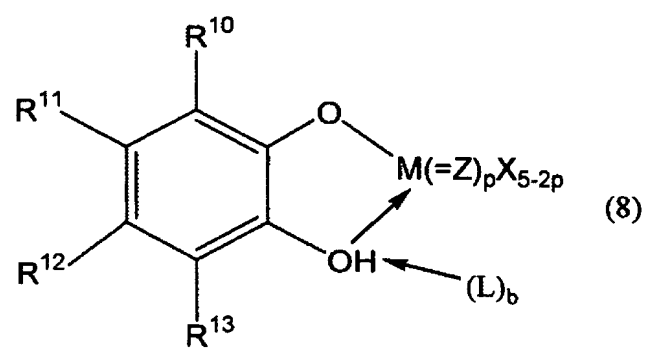
pは1または2を表し、1が好ましい。

- [0057] Lは電子供与性の中性配位子である。電子供与性の中性配位子としては、例えば、周期律表第14族又は第15族の原子を含有する電子供与性化合物が挙げられる。その具体例としては、トリメチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ルチジンなどのアミン類；等を挙げることができる。中でも、エーテル類が好ましい。

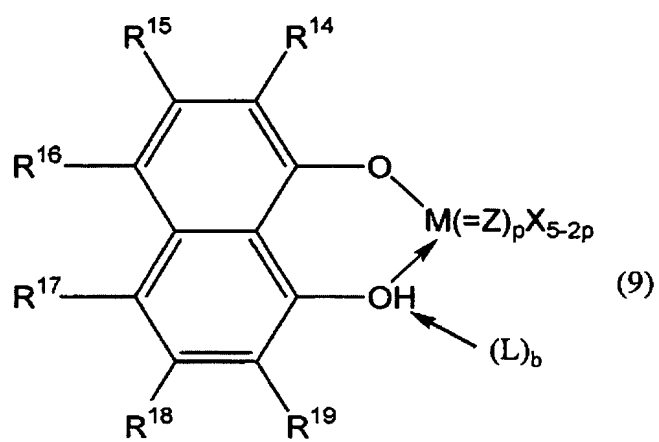
bは0〜2の整数である。bが2のとき、Lは互いに同一であっても、相異なっているてもよい。

- [0058] 式(7)で表される化合物において、より好ましい化合物として、式(8)〜(10)で表される化合物が挙げられる。

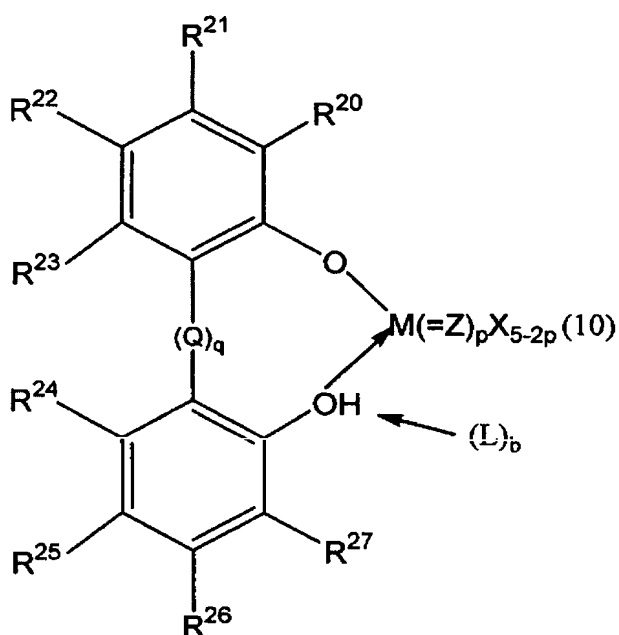
[0059] [化11]



[0060] [化12]



[0061] [化13]

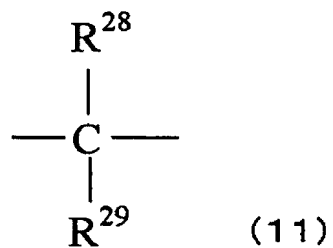


[0062] 式(8)～(10)において、M、Z、X、L、bおよびpは前記と同じ意味を表す。

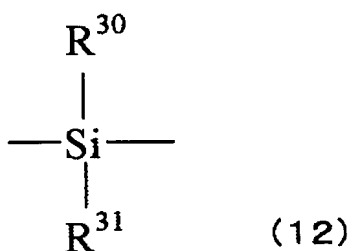
R^{10} ～ R^{27} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、隣接する炭素原子に結合する基は互いに結合して環を形成してもよい。

[0063] Qは、酸素原子、硫黄原子、および下記式(11)～(14)から選ばれる一種である。

[0064] [化14]



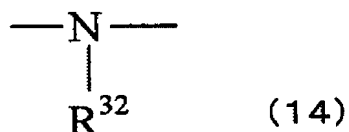
[0065] [化15]



[0066] [化16]



[0067] [化17]



[0068] 式(11)～(14)において、 R^{28} ～ R^{32} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。

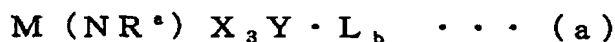
[0069] R^{10} ～ R^{27} の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基などが挙げられる。

[0070] また、 R^{10} ～ R^{27} の隣接する炭素原子に結合する基が互いに結合して環を形成していてもよい。隣接する炭素原子に結合する基が互いに結合して環を形成する例としては、 R^{11} と R^{12} が結合してナフタレン環を形成している化合物； R^{14} と R^{15} 又は R^{18} と R^{19} が結合してアントラセン環を形成している化合物； R^{15} と R^{16} 又は R^{17} と R^{18} が結合してフェナントレン環を形成している化合物； R^{22} と R^{23} および／又は R^{24} と R^{25} が結合してナフタレン環を形成している化合物；等を挙げることができる。

q は0または1である。

[0071] これらの中でも、本発明においては、前記第6族遷移金属化合物(i)が、下記一般式(a)で示される周期律表第6族遷移金属化合物であるのが特に好ましい。

[0072] [化18]



[0073] 式(a)中、M、X、Lおよびbは前記と同じ意味を表す。

R^a は、3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基、または $-CH_2$
 R^d で表される基を表す。

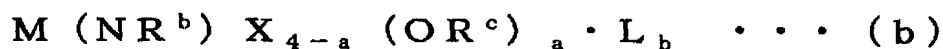
[0074] 前記3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のアルキル基;シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子;メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシル基;等が挙げられる。

[0075] 前記3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基;4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基等の一置換フェニル基;3, 5-ジメチルフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基などの二置換フェニル基;3, 4, 5-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリクロロフェニル基などの三置換フェニル基;などが挙げられる。また、2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基などの置換基を有していてもよい2-ナフチル基であってもよい。

[0076] 前記 $-CH_2R^d$ の R^d は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

[0077] R^d の置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、特に制限されないが、通常1-20、好ましくは1-10である。また、これらのアルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R^d の置換基を有していてもよいアルキル基の置換基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基;メキシ基、エトキシ基などのアルコキシル基;などが挙げられる。

- [0078] R^d の置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、好ましくは炭素数6〜20のものであり、その具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。 R^d の置換基を有していてもよいアリール基の置換基としては、前記 R^a の3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基の置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。
- [0079] Yは、前記のヒドロキシル基を有するアリールオキシ基、またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基を表す。
- [0080] 前記第6族金属化合物(i)は、第6族遷移金属のハロゲン化物、オキシハロゲン化物、ジオキシハロゲン化物、イミドハロゲン化物、ジイミドハロゲン化物又はイミドオキシハロゲン化物と、ジオール類と、電子供与性の中性配位子(L)とを混合することなどにより得られる。より具体的には、Journal of American Chemical Society, 1993年, 第115巻, p. 7916-7917; Polyhedron, 1992年, 第11巻, p. 2039-2044; Polyhedron, 1995年, 第14巻, p. 3255-3271;などに記載された方法によって製造することができる。
- [0081] 重合触媒(II)は、下記一般式(b)で示される化合物(以下、「第6族遷移金属化合物(ii)」ということがある)を主成分とする。
- [0082] [化19]



- [0083] 上記式(b)中、M、X、Lおよびbは前記と同じ意味を表す。
 R^b は、3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基、または $-CH_2R^d$ で表される基を表す。
- [0084] 前記 R^b の3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基および $-CH_2R^d$ で表される基は、前記 R^a の3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基、前記 R^a の $-CH_2R^d$ で表される基とそれぞれ同じ意味を表す。
aは0又は1である。
- [0085] R^c は、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 R^c の置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、特に制限され

ないが、通常1ー20、好ましくは1ー10である。

[0086] R^c の置換基を有していてもよいアルキル基の置換基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；などが挙げられる。また、 R^c の置換基を有していてもよいアリール基としては、前記 R^d の置換基を有していてもよいアリール基の具体例として例示したものと同様のものが挙げられる。

[0087] 第6族遷移金属化合物(ii)の好ましい具体例としては、

タングステン(フェニルイミド)(t -ブトキシド)トリクロリド、タングステン(4-メチルフェニルイミド)(t -ブトキシド)トリクロリド、タングステン(3, 5-ジクロロフェニルイミド)(t -ブトキシド)トリクロリド、タングステン(フェニルイミド)(フェノキシド)トリクロリド、タングステン(4-メチルフェニルイミド)(フェノキシド)トリクロリド、タングステン(3, 5-ジクロロフェニルイミド)(フェノキシド)トリクロリド、などの、前記式(ii)中、 R^b が3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基であり、 a が1である化合物；

[0088] タングステン(フェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(2, 6-ジクロロフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(2, 4-ジクロロフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(2, 6-ジブromoフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(2, 4-ジブromoフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル；タングステン(2, 6-ジメチルフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(2-メチルフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン{2-(トリフルオロメチル)フェニルイミド}テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(フェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(4-メチルフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(3, 5-ジクロロフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(3, 4, 5-トリメチルフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテルなどの、前記式(ii)中、 R^b が3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基であり、 a が0である化合物；

[0089] タングステン(n -ブチルイミド)(t -ブトキシド)トリクロリド、タングステン(エチルイミド){(t -ブトキシド)}トリクロリド、タングステン(n -プロピルイミド)(t -ブトキシド)トリクロリ

ド、タングステン(n-ヘキシルイミド)(エトキシド)トリクロリド、タングステン(n-ヘキシルイミド)(フェノキシド)テトラクロリド、タングステン(2-メチルプロピルイミド)(フェノキシド)トリクロリド、タングステン(ベンジルイミド)(t-ブトキシド)トリクロリドなどの、前記式(ii)中、 R^b が $-\text{CH}_2 R^d$ で表される基であり、aが1である化合物；

[0090] タングステン(n-ブチルイミド)テトラクロリド・テトラヒドロフラン、タングステン(エチルイミド)テトラクロリド、タングステン(n-プロピルイミド)テトラクロリド、タングステン(n-ヘキシルイミド)テトラクロリド、タングステン(n-ヘキシルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(2-メチルプロピルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル、タングステン(ベンジルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテルなどの、前記式(ii)中、 R^b が $-\text{CH}_2 R^d$ で表される基であり、aが0である化合物；などを挙げることができる。本発明に使用できる第6族遷移金属化合物(ii)はこれらに限定されるものではない。

[0091] 前記第6族遷移金属化合物(ii)は、第6族遷移金属のオキシハロゲン化物と、3、4、5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニルイソシアナート類、又は一置換メチルイソシアナート類と、電子供与性の中性配位子(L)、および必要に応じて、アルコール類、金属アルコキシド、金属アリアルオキシドを混合することなどにより得ることができる。例えば、特開平5-345817号公報などに記載された方法によって製造することができる。

[0092] 第6族遷移金属化合物(ii)としては、結晶化などによる精製・単離したものを用いても良いし、精製することなく、第6族遷移金属化合物(ii)を合成した反応溶液をそのまま重合触媒として使用することもできる。具体的には、第6族遷移金属のオキシハロゲン化物と、イソシアナート類、電子供与性の中性配位子(L)、および必要に応じて、アルコール類、金属アルコキシド、金属アリアルオキシドを混合反応した反応溶液、あるいは、第6族遷移金属ハロゲン化物にヘキサメチルジシロキサンなどのオキシ化剤を反応させて得られるオキシハロゲン化物と、イソシアナート類、電子供与性の中性配位子(L)、および必要に応じて、アルコール類、金属アルコキシド、金属アリアルオキシドを混合反応した反応溶液を重合触媒として用いても良い。

[0093] 本発明の製造方法においては、前記重合触媒(I)または(II)をメタセシス重合触媒として用い、前記の単量体と混合して重合を行う。重合触媒と単量体の使用量の割

合は、モル比で(第6族遷移金属化合物(i)または第6族遷移金属化合物(ii):単量体)が、通常1:100〜1:2,000,000、好ましくは1:500〜1,000,000、より好ましくは1:1,000〜1:500,000である。触媒量が多すぎると触媒除去が困難となり、少なすぎると十分な重合活性が得られない。

[0094] 本発明の製造方法においては、重合触媒(I)または(II)に有機金属還元剤を併用すると、より重合活性を向上させることができる。有機金属還元剤としては、炭素数1〜20の炭化水素基を有する周期律表第1、2、12、13、14族の有機金属化合物を挙げることができる。なかでも、有機リチウム、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム、有機スズが好ましく、有機アルミニウム、有機スズが特に好ましい。有機リチウムとしては、*n*-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウムなどを挙げることができる。有機マグネシウムとしては、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムブロミドなどを挙げることができる。有機亜鉛としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛などを挙げることができる。有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムイソブトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジイソブトキシドなどを挙げることができる。有機スズとしては、テトラメチルスズ、テトラ(*n*-ブチル)スズ、テトラフェニルスズなどを挙げることができる。有機金属還元剤の使用量は、上記の第6族遷移金属化合物に対して、モル比で0.1〜100倍が好ましく、0.2〜50倍がより好ましく、0.5〜20倍が特に好ましい。使用量が少なすぎると重合活性が向上せず、多すぎると副反応が起こりやすくなる。

[0095] [溶媒]

本発明においては、重合反応を有機溶媒中で行う。本発明で用いる有機溶媒は、重合体及び重合体水素化物が所定の条件で溶解もしくは分散し、重合及び水素化を阻害しないものであれば、特に限定されない。

[0096] このような有機溶媒としては、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂

肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素;ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン系脂肪族炭化水素;クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系芳香族炭化水素;ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素系溶媒;ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの溶媒を使用することができる。これらの溶媒の中でも、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素およびエーテル類が好ましい。

[0097] 重合を有機溶媒中で行う場合の単量体の濃度は、溶液中1〜50重量%が好ましく、2〜45重量%がより好ましく、3〜40重量%が特に好ましい。単量体の濃度が低すぎると生産性が悪く、高すぎる場合は重合後の溶液粘度が高すぎて、その後の水素化反応が困難となる場合がある。

[0098] また、重合反応においては、活性調整剤を添加することもできる。活性調整剤は、重合触媒の安定化、重合反応の速度および重合体の分子量分布調整に用いる。活性調整剤は、官能基を有する有機化合物であれば特に制限されないが、含酸素、含窒素、含りん有機化合物が好ましい。具体的には、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、フラン、テトラヒドロフランなどのエーテル類;アセトン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノンなどのケトン類;エチルアセテートなどのエステル類;アセトニトリルベンゾニトリルなどのニトリル類;トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、キヌクリジン、N, N-ジエチルアニリンなどのアミン類;ピリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、2-tert-ブチルピリジンなどのピリジン類;トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートなどのホスフィン類;トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートなどのホスフィン類;トリフェニルホスフィンオキシドなどのホスフィンオキシド類;等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。添加する活性調整剤の量は、重

合触媒に対して0.01〜100モル%の間で任意に選択することができる。

[0099] また、重合反応においては、重合体の分子量を調整するために分子量調整剤を添加することができる。分子量調整剤としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなどの酸素含有ビニル化合物；アリルクロライドなどのハロゲン含有ビニル化合物；アクリルアミドなどの窒素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどの非共役ジエン；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの共役ジエン；を挙げることができる。添加する分子量調整剤の量は所望の分子量により、単量体に対して、0.1〜50モル%の間で任意に選択することができる。

[0100] 重合温度は特に制限はないが、一般には、 -78°C 〜 $+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -30°C 〜 $+180^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は、特に制限はなく、反応規模にも依存するが、通常1分から1000時間である。

[0101] 上記の重合反応により、製造中間体として、シス体の含有量が通常80モル%以上、好ましくは85モル%以上の開環重合体を得ることができる。開環重合体を水素化する場合においては、タクティシティーを維持することができるので、ラセモ・ダイアッドの割合が51%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上のシンジオタクティックな開環重合体水素化物を得ることができる。

[0102] [水素化反応]

本発明の開環重合体水素化物の製造方法は、前記で得られた開環重合体の主鎖炭素-炭素二重結合を水素化する工程をさらに含む。

水素化反応は、水素化触媒の存在下で、反応系内に水素を供給して行う。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば、次のようなものが挙げられる。

[0103] 均一系触媒としては、遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからな

る触媒系、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウムなどの組み合わせが挙げられる。さらに、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどの貴金属錯体触媒を挙げることができる。

[0104] 不均一触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、又はこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒、例えば、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどの触媒系が挙げられる。

[0105] 水素化反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。このような不活性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；などが挙げられる。

不活性有機溶媒は、通常は、重合反応に用いる溶媒と同じで良く、重合反応液にそのまま水素化触媒を添加して反応させればよい。

[0106] 水素化反応は、使用する水素化触媒によっても適する条件範囲が異なるが、反応温度は通常 -20°C ～ $+250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -10°C ～ $+220^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは 0°C ～ 200°C である。水素化温度が低すぎると反応速度が遅く、高すぎると副反応が起こる場合がある。水素圧力は、通常 0.01 ～ 20MPa 、好ましくは 0.05 ～ 15MPa 、より好ましくは 0.1 ～ 10MPa である。水素圧力が低すぎると水素化速度が遅くなり、高すぎると高耐圧反応装置が必要となる。反応時間は所望の水素化率とできれば特に限定されないが、通常 0.1 ～ 10 時間である。

[0107] 以上のようにして得られる本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物は、前記開環重合体の主鎖二重結合を水素化して得られるものである。水素化率は、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 80% 以上、特に好ましくは 90% 以上である。水素化率

が高いほど、開環重合体水素化物は耐熱性に優れる。

- [0108] 本発明の製造方法により得られる開環重合体水素化物は、通常結晶性であり、融点(T_m)を有する。本発明の製造方法により得られる開環重合体水素化物は、通常 150°C 以上、好ましくは 200°C 〜 400°C の融点を有する。

実施例

- [0109] 以下に、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、製造例、実施例および比較例における部および%は、断りのない限り重量基準である。
- [0110] (1) 開環重合体の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)はクロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定によりポリスチレン換算値として求めた。
- (2) 開環重合体の異性体比(シス/トランス比)および開環重合体水素化物の水素化率は、 ^1H -NMR測定により求めた。
- (3) 開環重合体水素化物のラセモ・ダイアッドの割合は、オルトジクロロベンゼン- d_4 を溶媒として、 150°C で ^{13}C -NMR測定を行い、メソ・ダイアッド由来の 43.35ppm のシグナルと、ラセモ・ダイアッド由来の 43.43ppm のシグナルの強度比から決定した。
- [0111] (4) 開環重合体水素化物のガラス転移温度(T_g)および融点(T_m)、ならびに融解熱(ΔH)は、示差走査熱量計を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して測定した。
- [0112] [製造例1]

攪拌機付きガラス製反応器に、タングステン(2, 6-ジメチルフェニルイミド)テトラクロリドを1.35部と、ジエチルエーテル21部を添加し、これを -78°C に冷却した。さらにジエチルエーテル21部に溶解した3, 3', 5, 5'-テトラメチル-2, 2'-ビフェノール0.74部を添加した。この混合物を 0°C まで徐々に加温し、 0°C を維持して24時間の反応を行った。反応後、ジエチルエーテルを留去することにより暗赤紫色の固形物を得た。

得られた固形物に、ヘキサン13部とジエチルエーテル4.2部を添加し、これを -78°C に冷却し1時間静置して、微結晶状の不溶物を析出させた。可溶部分をろ別し、

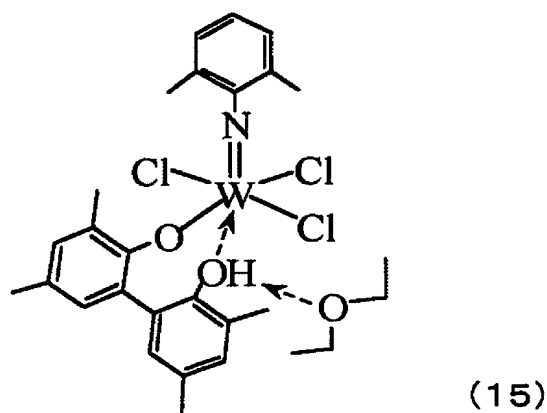
残った不溶物をさらにヘキサン6.6部にて洗浄後、溶媒を留去して化合物(a)1.84部を得た。

[0113] この化合物(a)の C_6D_6 中で測定した 1H -NMRスペクトルは以下であった。

δ ppm: 7.79(s, 1H), 6.98(d, 1H), 6.88(d, 1H), 6.77(s, 2H), 6.75(s, 2H), 6.26(t, 1H), 3.27(q, 4H), 3.07(s, 6H), 2.41(s, 3H), 2.37(s, 3H), 2.23(s, 3H), 2.05(s, 3H), 1.00(t, 6H)

[0114] この化合物(a)の元素分析の結果は、炭素46.39%、水素5.07%、窒素1.91%であった。この結果は、式(15)に示される化合物の元素組成の計算値、炭素46.40%、水素5.01%、窒素1.93%とよく一致した。以上の結果から、化合物(a)は式(15)で表される構造であることを確認した。

[0115] [化20]



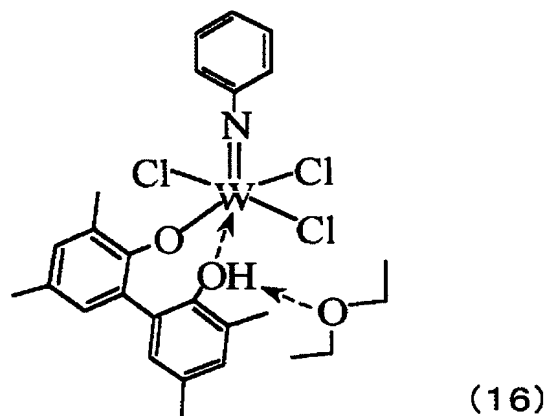
[0116] [製造例2]

タングステン(2,6-ジメチルフェニルイミド)テトラクロリド1.35gに代えて、タングステン(フェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル錯体1.13部を用いたほかは、製造例1と同様にして化合物(b)1.34部を得た。この化合物(b)の C_6D_6 中で測定した 1H -NMRスペクトルは以下であった。

δ ppm: 9.13(s, 1H), 7.29(s, 1H), 7.14(s, 1H), 6.80(d, 2H), 6.36(t, 1H), 3.33(q, 4H), 3.17(s, 6H), 1.40(s, 9H), 1.30(s, 9H), 1.12(t, 6H)。

[0117] この化合物(a)の元素分析の結果は、炭素44.91%、水素4.61%、窒素2.05%であった。この結果は、式(16)に示される化合物の元素組成の計算値、炭素44.82%、水素4.63%、窒素2.01%とよく一致した。この結果より、化合物(b)の構造は、式(16)によって示される構造であることを確認した。

[0118] [化21]



[0119] [実施例1]

攪拌機付きガラス製反応器に、重合触媒として製造例1で得られた化合物(a)を0.082部とトルエン3.5部を添加し、これを -78°C に冷却した。さらにジエチルアルミニウムクロリド0.027部をトルエン0.87部に溶解した溶液を添加して、これを 0°C まで戻し、1時間反応した。得られた混合物に、ジシクロペンタジエン7.5部、トルエン23部、1-オクテン0.65部を添加し、 0°C において重合反応を行った。重合反応開始後、徐々に溶液の粘度が上昇した。24時間反応後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、濾別洗浄後、 40°C で24時間減圧乾燥した。得られた開環重合体(1)の収量は7.4部であり、 M_n は42,000、 M_w は210,000であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、93/7であった。

[0120] 攪拌機付きオートクレーブに、上記で得た開環重合体(1)3部とシクロヘキサン47部を加えた。次いでビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリジニルテニウム(IV)ジクロリド0.0187部及びエチルビニルエーテル0.45部をシクロヘキサン7.8部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧0.8MPa、 160°C で8時間水素化反応を行った。水素化反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出さ

せ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥して開環重合体水素化物(1)を得た。¹H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重合体水素化物(1)のラセモ・ダイアッドの割合は、68%であった。融点(T_m)は270℃、融解熱(ΔH)は49J/gであった。

[0121] [実施例2]

化合物(a)0.082部に代えて、重合触媒として製造例2で得られた化合物(b)を0.079部用いたほかは実施例1と同様にして、開環重合体(2)7.1部を得た。開環重合体(2)のM_nは8,100、M_wは25,000であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、92/8であった。

[0122] 上記得た開環重合体(2)3部を用いたほかは、実施例1と同様にして開環重合体水素化物(2)を得た。¹H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重合体水素化物(2)のラセモ・ダイアッドの割合は、80%であった。融点(T_m)は271℃、融解熱(ΔH)は49J/gであった。

[0123] [実施例3]

攪拌機付きガラス製反応器に、重合触媒としてタングステン(フェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル(以下「化合物(c)」という)を0.06部とシクロヘキサン1部を添加した。さらにジエチルアルミニウムエトキシド0.047部をヘキサン0.5部に溶解した溶液を添加して、これを室温にて30分反応した。得られた混合物に、ジシクロペンタジエン7.5部、シクロヘキサン27部、1-オクテン0.3部を添加し、50℃において重合反応を行った。重合反応開始後、徐々に溶液の粘度が上昇した。3時間反応後、重合反応液に大量のイソプロピルアルコールを注いで沈殿物を凝集させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた開環重合体(3)の収量は7.4部であり、M_nは21,000、M_wは90,300であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、93/7であった。

[0124] 次いで、開環重合体(1)3部に代えて、開環重合体(3)3部を用いたほかは実施例1と同様にして開環重合体水素化物(3)を得た。¹H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重

合体水素化物(3)のラセモ・ダイアッドの割合は、80%であった。融点(T_m)は272℃、融解熱(ΔH)は51J/gであった。

[0125] [実施例4]

化合物(c) 0.06部に代えて、重合触媒としてタングステン(エチルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル(以下「化合物(d)」という)を0.054部用いたほかは実施例3と同様にして、開環重合体(4) 7.2部を得た。開環重合体(4)の M_n は7,600、 M_w は31,900であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、89/11であった。

[0126] 続いて、実施例3と同様に水素化反応を行い、開環重合体水素化物(4)を得た。¹H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重合体水素化物(4)のラセモ・ダイアッドの割合は、80%であった。融点(T_m)は270℃、融解熱(ΔH)は37J/gであった。

[0127] [実施例5]

化合物(c) 0.06部に代えて、タングステン(n-ヘキシルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル(以下、「化合物(e)」という)を0.061部用いたほかは実施例3と同様にして、開環重合体(5) 7.2部を得た。開環重合体(5)の M_n は9,400、 M_w は39,500であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、86/14であった。

[0128] 続いて、実施例3と同様に水素化反応を行い、開環重合体水素化物(5)を得た。¹H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重合体水素化物(5)のラセモ・ダイアッドの割合は、70%であった。融点(T_m)は260℃、融解熱(ΔH)は22J/gであった。

[0129] [比較例1]

化合物(c) 0.06部に代えて、重合触媒としてタングステンオキシテトラクロリド・ジエチルエーテル(以下「化合物(f)」という)を0.05部用いたほかは実施例3と同様にして、開環重合体(6) 7.4部を得た。開環重合体(6)の M_n は5,200、 M_w は26,100であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、80/20であった。

[0130] 続いて、実施例3と同様に水素化反応を行い、開環重合体水素化物(6)を得た。¹ H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重合体水素化物(6)のラセモ・ダイアッドの割合は、50%であった。融点(T_m)は観測されず、ガラス転移点(T_g)が98℃に観測された。

[0131] [比較例2]

化合物(c) 0.06部に代えて、重合触媒としてタングステン(2, 6-ジイソプロピルフェニルイミド)テトラクロリド・ジエチルエーテル(以下、「化合物(g)」という) 0.064部用いたほかは実施例3と同様にして、開環重合体(7) 6.8部を得た。開環重合体(7)のM_nは16,000、M_wは49,600であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、78/22であった。

[0132] 続いて、実施例3と同様に水素化反応を行い、開環重合体水素化物(7)を得た。¹ H-NMR測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は99%以上であった。開環重合体水素化物(7)のラセモ・ダイアッドの割合は、50%であった。融点(T_m)は観測されず、ガラス転移点(T_g)が100℃に観測された。

[0133] 以上の結果を下記第1表に示す。第1表から明らかなように、ラセモ・ダイアッドの割合が51%以上である、実施例1〜5の開環重合体水素化物は融点(T_m)を有する結晶性の重合体である。実施例1〜5の開環重合体水素化物は、約260℃以上の高い融点という高い融解熱を示し、耐熱性が高いことが分かる。これに対し、ラセモ・ダイアッドの割合が50%である開環重合体水素化物は、融点を示さない非晶性の重合体であり、ガラス転移温度が98〜100℃であり、耐熱性が低いものであった(比較例1, 2)。

[0134] [表1]

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3
開環重合体	1	2	3
触媒	化合物(a)	化合物(b)	化合物(c)
Mn	42,000	8,100	21,000
Mw	210,000	25,000	90,300
シス/トランス比	92/8	92/8	92/7
開環重合体水素化物	1	2	3
ラセモ・ダイアッドの割合(%)	68	80	80
Tm(°C)	270	271	272
Tg(°C)	—	—	—
ΔH(J/g)	49	49	51

[0135] [表2]

第 1 表(続き)

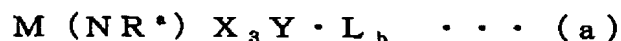
	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
開環重合体	4	5	6	7
触媒	化合物(d)	化合物(e)	化合物(f)	化合物(g)
Mn	7,600	9,400	5,200	16,000
Mw	31,900	39,500	26,100	49,600
シス/トランス比	89/11	86/14	80/20	78/22
開環重合体水素化物	4	5	6	7
ラセモ・ダイアッドの割合(%)	80	70	50	50
Tm(°C)	270	260	—	—
Tg(°C)	—	—	98	100
ΔH(J/g)	37	22	—	—

産業上の利用可能性

[0136] 本発明によれば、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を含有し、重量平均分子量が特定範囲内であり、シンジオタクティック構造を有する新規なノルボルネン系開環重合体水素化物が得られる。得られる開環重合体水素化物は結晶性の重合体であり、耐熱性に優れるので、各種用途の成形用材料およびフィルム用材料として好適である。

請求の範囲

- [1] 重合体全繰返し単位中に3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を含有し、重量平均分子量が500〜1,000,000であり、ラセモ・ダイアッドの割合が51%以上である開環重合体水素化物。
- [2] ラセモ・ダイアッドの割合が70%以上である請求項1に記載の開環重合体水素化物。
- [3] 3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位の含有量が50モル%以上である請求項1記載の開環重合体水素化物。
- [4] 3環以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位が、ジシクロペンタジエン由来の繰返し単位である請求項1記載の開環重合体水素化物。
- [5] 結晶性の重合体である請求項1に記載の開環重合体水素化物。
- [6] 融点が150℃以上の重合体である請求項5記載の開環重合体水素化物。
- [7] ヒドロキシル基を有するアリアルオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期律表第6族遷移金属化合物を重合触媒として用いて、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を溶液重合して開環重合体を得る工程、および該開環重合体中の主鎖二重結合を水素化する工程を含む請求項1記載の開環重合体水素化物の製造方法。
- [8] ヒドロキシル基を有するアリアルオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期律表第6族遷移金属化合物が、式(a)
- [化1]



[式中、Mは周期律表第6族遷移金属原子であり、

R^a は、3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基または $-CH_2R^d$ で表される基(R^d は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリアル基を表す。)であり、

Xはハロゲン原子、アルキル基、アリアル基またはアルキルシリル基であり、

Yはヒドロキシル基を有するアリアルオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキ

シル基であり、

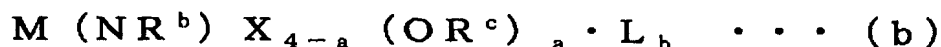
Lは電子供与性の中性配位子であり、

bは0～2の整数である。]

で示される周期律表第6族遷移金属化合物である請求項7に記載の製造方法。

[9] 式(b)

[化1]



[式中、Mは周期律表第6族遷移金属原子であり、

R^b は、3, 4, 5位のいずれかに置換基を有していてもよいフェニル基、または $-CH_2R^d$ で表される基(R^d は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表す。)であり、

Xは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルキルシリル基であり、

R^c は、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基であり、

Lは電子供与性の中性配位子であり、

aは0または1であり、

bは0～2の整数である。]

で示される周期律表第6族遷移金属化合物を重合触媒として用いて、3環以上の多環式ノルボルネン系単量体を溶液重合して開環重合体を得る工程、および該開環重合体中の主鎖二重結合を水素化する工程を含む請求項1記載の開環重合体水素化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-345817 A (Hercules Inc.), 27 December, 1993 (27.12.93), Claims & US 5194534 A & EP 534388 A1	1-9
Y	Document 2. JP 10-120768 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2004 (09.11.04)Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/00-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-345817 A (ハーキュリーズ・インコーポレイテッド) 1993. 12. 27、特許請求の範囲 & US 5194534 A & EP 534388 A1	1-9
Y	文献2. JP 10-120768 A (日本ゼオン株式会社) 1998. 05. 12、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 11. 2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825